

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—158140

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和56年(1981)12月5日

B 01 J 13/02

7203—4 G

C 08 F 2/44

6505—4 J

// C 08 K 9/04

6911—4 J

C 08 L 57/00

6911—4 J

C 09 C 3/10

7016—4 J

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ ポリマー被覆体の製造方法

仙台市川内(無番地)川内住宅
第一地区 1—203

⑯ 特 願 昭55—61290

⑰ 発 明 者 関根正裕

⑱ 出 願 昭55(1980)5月9日

仙台市緑ヶ丘3丁目27番17号

⑲ 発 明 者 山口格

⑳ 出 願 人 山口格

仙台市八幡3丁目9番2号

仙台市八幡3丁目9番2号

㉑ 発 明 者 小野堯之

㉒ 代 理 人 弁理士 阿形明

明 細 書

1. 発明の名称 ポリマー被覆体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 固体物質からなる基体を分散させた液体媒質中、重合開始剤の存在下でビニル系モノマーを重合させることにより該基体を生成ポリマーで被覆するに当り、液体媒質中における該基体の表面電荷状態を調整して基体に表面電荷を付与するか、又は反対符号の電荷に変えたのち、これと反対の電荷を有するポリマーが生成する条件下で重合反応を行わせることを特徴とするポリマー被覆体の製造方法。

2 電解質を添加して基体の表面電荷状態を調整する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリマー被覆体を効率よく製造する方法に関するものである。より詳しくいえば、液体媒質中で基体、モノマー及び重合開始剤の共存下

重合反応を行わせ基体の表面を生成ポリマーで被覆する方法の改良に関するものである。

ところで、母材ポリマーとの親和性を向上させるためあるいは保存や取扱いを容易にするため、各種充てん材を予めポリマーで被覆したり、水分や薬品に対して不安定な固体物質をポリマーでカプセル化することが行われている。

このように、固体物質をポリマーで被覆する方法はこれまでに種々提案されており、本発明者らが提案したものもある(特許第925523号)。本発明者らが提案した方法は、目的物を効率よく製造することができるのであるが、その使用対象に限界があつた。すなわち、液体媒質中で基体が負電荷を有する場合に優れた効果を発揮するが、正電荷を有する場合には効果を発揮せず、十分な被覆をすることができなかつた。一般に固体物質の多くは液体媒質中において負電荷を有すると言われている。しかし、正電荷を有するものもあれば、無電荷のものもあり、また、その電荷状態は一定に維持されるものでなく、液体媒質の種類やpH、

共存物質の有無や種類によつて変化する。

このようなことから、本発明者らは、基体の電荷の有無又は正負に実質的に左右されずに各種固体物質を均一かつ強固にポリマーで被覆する方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、液体媒質中における基体の電荷状態を調整し、これと反対の電荷を有するポリマーを生成させること特にこれら電荷の正負の差を大きくすることによりその目的が達成できることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、固体物質からなる基体を分散させた液体媒質中、重合開始剤の存在下でビニル系モノマーを重合させることにより該基体を生成ポリマーで被覆するに当り、該基体の表面電荷状態を調整したのち、これと反対の電荷を有するポリマーが生成する条件下で重合反応を行わせることによりポリマー被覆体を製造する方法を提供するものである。

本発明方法では、はじめに液体媒質中における基体の表面電荷状態を調整して基体に表面電荷を

付与するか、又は反対符号の電荷に変えることが必要である。その具体的な調整は基体の選択、組合せや液体媒質の種類、pHを変えることにより、あるいは電解質の添加、その種類又は濃度を変えること等によつて行うことができる。例えば、硫酸バリウムを水に分散したのみではそのジータ電位はほぼ0mVであるが、この液に電解質として塩化バリウムを添加することにより、そのジータ電位を約30mVにすることができ、他方、別の電解質として硫酸ナトリウムを添加することによりそのジータ電位を約-20mVにすることができる。また、シリカ粉末を水に分散すると、そのジータ電位は約-50mVであり、これに硝酸を加えてそのpHを2.5にするとそのジータ電位を約30mVにすることができる。このようにして、基体は液体媒質中におけるその電荷状態が正又は負のいずれかに調整される。この調整は無電荷のものに正又は負の電荷を付与したり、正電荷のものを負電荷に、又は負電荷のものを正電荷に変えたり、あるいは正又は負の電荷の絶対値を増大させること

によつて行われる。これらの結果は、ジータ電位の測定などによつて確認される。

本発明方法では次にビニル系モノマーが該基体とは反対の電荷を有するポリマーを生成するように重合させられる。すなわち、正電荷を有するポリマーを生成するか、負電荷を有するポリマーを生成するかのいずれかの重合条件が該基体の電荷に応じて選択される。

正電荷を有するポリマーが生成する条件は、例えば基体、ビニル系モノマー、重合開始剤を含む液体媒質中に、アミノ基又はN-置換アミノ基を有するラジカル発生剤あるいはアミノ基又は置換アミノ基もしくは含窒素複素環を分子中に有する重合性モノマーの少なくとも1種を添加することによつてもたらしうことができる。このアミノ基又はN-置換アミノ基を有するラジカル発生剤は、(A)それ自身がアミノ基又はN-置換アミノ基を有するラジカル発生性化合物、例えば2,2'-アゾビス-(2-アミジノプロパン)塩酸塩でもよいし、(B)通常ラジカル重合の開始剤として用いられてい

る過酸化物とアミンとのレドックス系であつてもよい。この過酸化物としては工業的と入手の容易な有機又は無機の過酸化物を用いることができる。すなわち、有機過酸化物としては、ベンゾイルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルベンゾエート、クメンヒドロペルオキシドなどがあり、無機過酸化物にあつては過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどをあげることができる。またこのレドックス系のアミン類としてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンなどの鎖状アミン類、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチルパラトルイジン、ナフチルアミン、フェニレンジアミン、ジフェニルアミン、N,N'-ジフェニルベンジジン、カルバゾールなどの芳香族アミン類が用いられる。これらのラジカル発生剤の使用濃度としては(A)群の開始剤もしくは(B)群の過酸化物にあつては0.0005から0.5モル/ℓ-分散媒程度であるが、通常0.001から0.02モル/ℓ-分散媒用いることが多

い。また(B)群のアミン類にあつてはレドックス系の酸化成分である過酸化物に対し、モル比で0.05ないし4の範囲で用いられる。

他方、アミノ基又はN-置換アミノ基を分子中に有する重合性モノマーとして、アミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレートなどがある。

窒素を含む複素環を有する重合性モノマーとしては、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、5-メチル-2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、5-プロピル-2-ビニルピリジン、2-イソプロペニルピリジンなどのビニルピリジン類、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3,3-ジメチル-2-ピロリドン、N-ビニル-4,4-ジメチル-2-ピロリドンなどのビニルピロリドン類、N-ビニル-2-ビベリド

ン、N-ビニル-6-メチル-2-ビベリドン、N-ビニル-3,3-ジメチルビベリドンなどのビニルビベリドン類、N-ビニル-3-モルホリノン、N-ビニル-5-メチル-3-モルホリノン、N-ビニル-2-メチル-3-モルホリノンなどのビニルモルホリノン類、N-ビニルビベリジン、2-ビニルビベリジン、4-ビニルビベリジンなどのビニルビベリジン類、さらにN-ビニルカルバゾール、N-ビニルフタルイミドなどがある。

これらのモノマー（以下共存モノマーと略す）の使用量はカプセル化を行うポリマーを主として構成するビニル系モノマー（以下主モノマーと略す）との共重合性または基体の種類により若干異なるが、主モノマー100重量部に対しこれらの共存モノマーは0.5ないし20重量部、好ましくは1から10重量部を用いる。

これらの共存モノマーを反応系に使用する場合には、重合開始剤として前記の(A)群又は(B)群ラジカル発生剤を用いることができるのはもちろんであるが、これら(A)群及び(B)群のラジカル発生剤以

外のものを用いても基体をポリマーでカプセル化することが可能である。(A)群及び(B)群以外のラジカル発生剤としては過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、ベンゾイルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシドなどの過酸化物があり、さらにこれらと還元剤との組合せ系がある。組合せる還元剤としては鉄、コバルト、銅、マンガで代表される多種のイオン価をとりうる金属の低次のイオン価の塩、ヨウ化カリ、ヨウ化ソーダなどのヨウ素塩、アルドース、ケトースなどの還元糖、カテコール、ピロガロールなどのポリフェノール類がある。またこれら過酸化物系の他にアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物も用いられる。これらの使用量は通常用いられる程度で充分である。

すなわち、過酸化物もしくはアゾ化合物にあつては分散媒100重量部当り0.01ないし5重量部であり、好ましくは0.1ないし2重量部が使用される。また還元剤にあつては、重合開始剤1に

対し0.05ないし10程度の割合、好ましくは0.2から2の割合で用いる。

以上のような方法により正電荷を有するポリマーを生成させることができる。さらに、正電荷を有するポリマーには、コロイド化学的に負電荷を有する高分子コロイドと反応して凝集、沈殿を形成しうる能力を持つものを含む。

次に負電荷を有するポリマーが生成する条件は、公知のアニオン重合方式、重合開始剤として過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどのようなアニオンラジカル生成系開始剤又は亜硫酸と塩化第二鉄などのレドックス系開始剤を用いることによつてもたつたすることができる。

これらの基体及びポリマーの表面電荷の測定手段は電気泳動法、電気浸透法、流動電位法等いろいろ存在するが、本発明でいう電荷を測定するのにもつとも適した手段としてはコロイド滴定法（千手諒一著、コロイド滴定法、南江堂、1969）をあげることができる。生成ポリマーの電荷の測定は、本発明の反応系から基体のみを除いて重合

反応を行つて得られたポリマーエマルジョンについて、コロイド滴定法を用いて電荷を推定した。コロイド滴定法においては低分子電解質は妨害因子とはならないが界面活性剤は妨害因子となることもあるので空試験を行つて電荷の値を補正した。

本発明では、無機質または有機質の球状、粉末状、繊維状、リン片状などの種々の形状を有する物質を基体として用いることができる。無機質の物質としては単体、酸化物、硫化物、窒化物炭化物、ケイ化物、ホウ化物、塩化物、リン酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、ケイ酸塩、水酸化物などがあり、またこれらの混合物はもちろん複塩、分子間化合物も基体となりうる。具体例としては鉄、アルミニウム、銅、黒鉛、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、硫化鉄、窒化炭素、ボロンカーバイド、ケイ化ジルコニウム、ホウ化カルシウム、リン酸アルミニウム、セッコウ、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどが代表的である。またチタン白、亜鉛華、ベンガラ、黄鉛、コバルト青、クロム緑などに代表される無機系顔

料、砂、砂利、パーライト、アスベストなどの天然物、ガラス粉、ガラス繊維さらにアルミ赤泥、高炉スラグなどをあげることができる。有機質の物質としては天然高分子化合物、合成高分子化合物、有機系顔料などがある。これらの具体例としては、天然物ではパルプ、木片、木粉、絹、羊毛、合成物ではポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエステル、有機系顔料ではフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、ペリノン系顔料、アンスラキノン系顔料などをあげることができる。

次に、本発明で用いる主モノマーとはラジカルを発生する重合開始剤により重合もしくは共重合が可能な二重結合を有する化合物である。具体的な例としてはスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸塩類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸塩類、メタクリル酸エステル類、塩化ビニル、酢酸ビニル、アク

リルアミド、 γ -メチロールアクリルアミド、2,6-ジ- α -ブチル-4-アリルフェノールなどのモノビニル系化合物、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルエーテルなどのジビニル系化合物、ブタジエン、クロロブレンなどのジエン系化合物、トリメチロールプロパントリメタクリレートのごときトリビニル系化合物などである。上記アクリル酸またはメタクリル酸の塩としてはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アンモニアの塩が代表的である。

またアクリル酸エステル類としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸- α -ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸グリシジル、 γ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸ヒドロキシエチ

ルリン酸エステルなどを用いることができる。さらにメタクリル酸エステル類としてはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸- α -ブチル、メタクリル酸- γ -ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸オレイル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルリン酸エステル、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランなどの各エステルが用いられる。これらの物質は単独でも任意の組合せにおいても主モノマーとして本発明に用いる。

本発明においては上記のごときアクリル酸、アクリル酸塩類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸塩類及びメタクリル酸エステル類を主モノマーの一部として使用することによ

り特に好ましいポリマーカプセル化物を得ることができる。

これら主モノマーの使用量は基体100重量部に対して0.5ないし100重量部である。特に3ないし50重量部のポリマーでカプセル化を行えば工業的利用面において、コスト的にも性能的にも好適である。

本発明で用いられる液体媒体としては基体および主モノマーを分散させた状態で反応させることを目的として使用するものであり、水が代表的なものである。このほかアルコール類、ケトン類、エーテル類、アミン類なども使用できる。使用する基体及び主モノマーの種類に合わせて、これらの媒体を適宜選択して用いる。一般には水を主体として必要に応じて上記の水以外の媒体を加えて使用される。これらの媒体の使用量は基体がこの媒体中で均一に分散するのに必要な量であり、普通基体100重量部当たり50ないし2000重量部である。一般に比重の大なる基体はその重量部当りの媒体使用量は少なく、また比重の小なる基体で

はその重量部当りの媒体使用量は多くなる。

基体及び主モノマーの分散性を向上させるために界面活性剤を併用することもできる。界面活性剤としてはアニオン系、カチオン系、ノニオン系のいずれも使用でき、これらの使用量は0.1ないし1g/l媒体で充分である。

本発明の実施形態は上記の媒体中に基体及び主モノマーを分散し、基体あるいは生成ポリマー又はその両方の電荷を調整するためのpH調整剤、電解質などを添加し、重合開始剤を加えて、必要に応じてかきまぜながら反応させることが有利である。

しかし必ずしもこの順序で行う必要はなく、例えばまず主モノマーの反応を先に行い、反応の後半で基体を添加することによつてもポリマーカプセル化物を得ることができる。

本発明によればポリマーで均一に被覆一体化した基体を容易に得ることができる。

このカプセル化の技術は顔料、プラスチック用充てん材などの表面処理、各種の基体の表面性質

の改良に有効に利用される。

また得られたポリマーカプセル化物に加圧成形、押出成形、射出成形などの成形法を適用して各種の成形物を製造することもできる。これら成形物の強度は基体とポリマーを単純に混合一体化して得たものに比べてはるかに高い。それゆえこれらポリマーカプセル化物は建材、雑貨などの有用な成形素材ともなる。

次に実施例によつて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

かきまぜ装置、冷却器及び温度計を備えたガラス製四つ口丸フラスコ(300ml)に水100mlと硫酸バリウム粉末(粒径 $0.1\mu\sim 3.5\mu$)20gを加えた。この分散液中の硫酸バリウムのジータ電位をジータメータで測定するとほぼ0mVであつた(コロイド滴定法による表面電荷は -0.06×10^{-5} Farad/gであつた)。次いでこの分散液に塩化バリウムを 1×10^{-3} mol/lの割合で添加した。このとき、硫酸バリウムのジータ電位を同

様の方法で測定すると33mVであつた(コロイド滴定法による表面電荷は 1.0×10^{-5} Farad/gであつた)。

次に、この分散液にメタクリル酸メチル5gを加え、亜硫酸水 0.02mol/l と塩化第二鉄 4×10^{-4} mol/lとからなるレドックス系開始剤を用い、アルゴン雰囲気下、40℃で1時間、かきまぜながら重合反応させた。反応終了後、反応液中にはポリマーラテックスは全く存在せず、生成したポリマーはすべて硫酸バリウムの被覆に費やされており、反応液を容易に濾過することができた。またその全重合率は18%であつた。

参考例1

硫酸バリウム粉末及び塩化バリウムを用いずに、実施例1と同様にして重合反応させ、乳白色のポリマーエマルジョンを得た。次いで、このエマルジョンの一部を秤取し、そのジータ電位をジータメータで測定すると-37mV(コロイド滴定法では -5.0×10^{-5} Farad/g)であつた。ポリマーの電荷は溶液のpHによつて変化した。pHが2~

11の範囲では負電荷を示した。

比較例1

塩化バリウムを用いず、他は実施例1と同様にして、重合反応させた。反応終了後の反応液中には、硫酸バリウム粉末のカプセル化に関与しなかつた生成ポリマーが、ポリマーラテックスとして43重量%、塊状ポリマーとして15重量%存在し、被覆に関与したポリマーは、生成ポリマー中42重量%であつた。なお、全重合率は14%であつた。

実施例2

水100ml、硫酸バリウム粉末20g及び硫酸ナトリウムを 1×10^{-3} mol/lの割合で所定量を実施例1と同様のフラスコに加えた。このとき、硫酸バリウムのジータ電位は-18mVであつた。次いでこの分散液にメタクリル酸メチル5gを加え、さらに生成ポリマーに正電荷を付与する開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)塩塩塩 5×10^{-3} mol/lを加え、アルゴン雰囲気下、60℃で45分反応させた。反応終了後、反

ずか5重量%であり、その全重合率は21%であつた。

実施例3

実施例1と同様のフラスコに水100ml及びシリカ粉末(<300メッシュ)20gを加えかき混ぜた。このときのシリカ粉末のジータ電位は-53mV(コロイド滴定法での表面電荷は -3.4×10^{-5} Farad/g)であつた。この分散液に硝酸を加え、そのpHを2.5に調整した。このときのシリカ粉末のジータ電位は32mV(コロイド滴定法では 4.5×10^{-5} Farad/g)であつた。この調整液にメタクリル酸メチル5gと生成ポリマーに負電荷を付与する開始剤として過硫酸カリウム0.01mol/lを加え、アルゴン雰囲気下50℃で3時間重合させた。反応終了後の反応液中にはポリマーラテックスはほとんど存在せず、生成ポリマーのすべてがシリカ粉末の被覆に寄与していた。また、その全重合率は81%であつた。

参考例3

シリカ粉末を用いず、また硝酸によるpH調整

反応液中にはポリマーラテックスは存在せず、生成ポリマーの80重量%が硫酸バリウムの被覆に関与しており、全重合率は14%であつた。

参考例2

硫酸バリウム粉末及び硫酸ナトリウムを用いず、他は実施例2と同様にして重合反応させると、乳白色のポリマーエマルジョンが得られた。このもののコロイド滴定法による表面電荷は 26×10^{-5} Farad/gであつた。

比較例2

硫酸ナトリウムを用いずに実施例2と同様の試験を行い、硫酸バリウム粉末の被覆に関与しないポリマーラテックス65重量%と塊状ポリマー8重量%及び該被覆に関与したポリマー27重量%を得た。この場合の全重合率は22%であつた。

一方、硫酸ナトリウムに代えて塩化バリウムを 1×10^{-3} mol/lの割合で用い、実施例2と同様の方法で重合反応させた。この場合、生成ポリマーの90重量%がポリマーラテックスであり、硫酸バリウム粉末の被覆に関与したポリマーは、わ

をせず他は実施例3と同様にして反応させ、乳白色の安定なポリマーエマルジョンを得た。その一部を秤取し、そのジータ電位を測定すると-40mV(コロイド滴定法では -4.0×10^{-5} Farad/g)であつた。

比較例3

硝酸によつてpHを5に調整したほかは、実施例3と同様にして重合反応させた。pHが5のときのシリカ粉末のジータ電位は-50mV(コロイド滴定法では -0.5×10^{-5} Farad/g)であつた。

反応終了後の反応液中には、シリカ粉末の被覆に関与しないポリマーラテックスが0.3重量%と塊状ポリマーが81重量%存在し、カプセル化に関与したポリマーは全体のわずか3.5重量%であつた。なお、その全重合率は84%であつた。

特許出願人 山 口 格

代理人 阿 形 明